

ACRYLIC PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE TAPE**Publication number:** JP2003013028**Publication date:** 2003-01-15**Inventor:** NAKAGAWA MICHIIYA; FUKUYAMA KAZUYUKI**Applicant:** SEKISUI CHEMICAL CO LTD**Classification:**

- international: C09J7/00; C09J7/02; C09J133/06; C09J155/00;
C09J157/02; C09J163/00; C09J175/04; C09J7/00;
C09J7/02; C09J133/06; C09J155/00; C09J157/00;
C09J163/00; C09J175/04; (IPC1-7): C09J133/06;
C09J7/00; C09J7/02; C09J155/00; C09J157/02;
C09J163/00; C09J175/04

- European:**Application number:** JP20010198868 20010629**Priority number(s):** JP20010198868 20010629**Report a data error here****Abstract of JP2003013028**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide both an acrylic pressure-sensitive adhesive composition and a pressure-sensitive adhesive tape having an excellent adhesive strength to a polyolefin and improving the cohesive force and peel strength under a constant load at high temperatures at a high level in a well-balanced state. **SOLUTION:** This acrylic pressure-sensitive adhesive composition comprises an acrylic copolymer prepared by photopolymerizing a polymerizable composition consisting essentially of an alkyl (meth)acrylate having a 2-14C (preferably 4-10C) alkyl group and an olefinic polymer having polymerizable unsaturated double bonds at the terminals (preferably further containing a polar group-containing vinyl monomer), a pressure-sensitive adhesion imparting resin (preferably a petroleum resin) and an organic peroxide (preferably further an isocyanate-based cross-linking agent or an epoxy-based cross-linking agent) as a cross-linking agent. The pressure-sensitive adhesive tape uses the pressure-sensitive adhesive composition cross-linked with the cross-linking agent (preferably the cross-linked pressure-sensitive adhesive composition laminated onto at least one surface of a substrate).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J.P.)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-13028

(P2003-13028A)

(43)公開日 平成15年1月15日(2003.1.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	7-71-1(参考)
C 0 9 J 133/06		C 0 9 J 133/06	4 J 0 0 4
7/00		7/00	4 J 0 4 0
7/02		7/02	Z
155/00		155/00	
157/02		157/02	
審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-198868(P2001-198868)

(22)出願日 平成13年6月29日(2001.6.29)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 中川 道也

兵庫県尼崎市潮江5-8-6 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 福山 和行

兵庫県尼崎市潮江5-8-6 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリル系粘着剤組成物及び粘着テープ

(57)【要約】

【課題】 ポリオレフィンに対する接着力が優れており、特に、高温時における凝集力と定荷重剥離力が高い水準でバランス良く向上したアクリル系粘着剤組成物及び粘着テープを提供すること。

【解決手段】 アルキル基の炭素数が2～14（好ましくは4～10）のアルキル（メタ）アクリレートと末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体とを主成分とし（好ましくは更に極性基含有ビニルモノマーを含有）する重合性組成物を光重合して得られるアクリル系共重合体、粘着付与樹脂（好ましくは石油系樹脂）及び架橋剤として有機過酸化物（好ましくは更にイソシアネート系架橋剤又はエポキシ系架橋剤）を含有してなるアクリル系粘着剤組成物、並びに、架橋剤により架橋された上記粘着剤組成物が用いられたものである（好ましくは基材の少なくとも一面に架橋された粘着剤組成物が積層された）粘着テープ。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルキル基の炭素数が 2～14 のアルキル（メタ）アクリレートと末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体とを主成分とする重合性組成物を光重合して得られるアクリル系共重合体、粘着付与樹脂及び架橋剤として有機過酸化物を含有してなることを特徴とするアクリル系粘着剤組成物。

【請求項 2】 重合性組成物に、共重合可能な極性基含有ビニルモノマーが更に含有されてなることを特徴とする請求項 1 記載のアクリル系粘着剤組成物。

【請求項 3】 架橋剤として、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤及びアジリジン系架橋剤のうち、少なくとも 1 種を更に含有してなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のアクリル系粘着剤組成物。

【請求項 4】 架橋剤が 3 官能のイソシアネート系架橋剤であることを特徴とする請求項 3 記載のアクリル系粘着剤組成物。

【請求項 5】 架橋剤が 3 官能のエポキシ系架橋剤であることを特徴とする請求項 3 記載のアクリル系粘着剤組成物。

【請求項 6】 粘着付与樹脂が石油系樹脂であることを特徴とする請求項 1～5 何れか 1 項記載のアクリル系粘着剤組成物。

【請求項 7】 重合性組成物に、共重合可能な多官能（メタ）アクリレートが更に含有されてなることを特徴とする請求項 1～6 何れか 1 項記載のアクリル系粘着剤組成物。

【請求項 8】 架橋剤により架橋された請求項 1～7 の何れか 1 項記載の粘着剤組成物が用いられたものであることを特徴とする粘着テープ。

【請求項 9】 基材の一面に、架橋剤により架橋された請求項 1～7 の何れか 1 項記載の粘着剤組成物からなる粘着剤層が積層されてなることを特徴とする粘着テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アクリル系粘着剤組成物及び粘着テープに関し、特にポリオレフィンに対する接着力の向上したアクリル系粘着剤組成物及び粘着テープに関する。尚、本発明においては、粘着テープには粘着シートと称されるものも含むものとする。

【0002】

【従来の技術】 粘着剤組成物に求められる基本性能の一つは、様々な被着体に対して強く接着することである。その被着体として金属、プラスチック、木材、コンクリートなどが挙げられ、プラスチックにはポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンやポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂など様々な種類がある。

【0003】 これまでポリ塩化ビニル樹脂は柔軟性、耐久性、コスト面から自動車、家電製品など、広い用途に用いられてきたが、近年、廃棄物処理が困難であることから使用量が減少する傾向にある。一方、オレフィン系樹脂は、リサイクル、部材の統合化の動きから、使用量が増加する傾向にあるが、炭素と水素のみから構成されているため、極めて極性が低い点が一つの特徴とされる樹脂である。

【0004】 従来、粘着剤組成物としては、粘着性、耐候性等の特性やコスト等の総合的観点から、アクリル系共重合体を主成分とするアクリル系粘着剤組成物が汎用されていたが、アクリル系共重合体が本来有する極性の高さからポリオレフィンに強く接着できる粘着剤組成物の提供は、一般に困難とされ、種々検討されて来た。

【0005】 アクリル系粘着剤のポリオレフィンに対する粘着力を十分に向上させるために、いわゆる粘着付与樹脂の配合量を増加させることが効果的であることは知られているが、粘着付与樹脂の配合量を一定以上に増加させると、一般に、凝集力、特に高温下での凝集力が低下する問題があった。このような問題を解決するために、例えば特開平 5-320604 号公報においては、粘着付与樹脂として、ロジンエステル系樹脂等の低軟化点樹脂とロジン変性フェノール樹脂等の高軟化点樹脂とを一定の配合比率で含有させたアクリル系粘着剤組成物を開示しているが、高温時における十分な凝集力の維持の点では、近年、更に改良が要請されるものであった。

【0006】 また、オレフィン系樹脂に対する良好な接着性を有する粘着テープを得ることを目的として、特開平 11-152457 号公報には、（メタ）アルキルアクリレート a と末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体 b とを含む重合性組成物を共重合して得られるアクリル系共重合体、石油系樹脂、及び架橋剤（イソシアネート系架橋剤やエポキシ系架橋剤）が含有されてなるアクリル系粘着剤組成物が開示されており、アクリル系粘着剤の凝集力を高める方法として、架橋剤を添加し反応させる方法も、この様に一般的に知られている。しかし、架橋剤の添加量が多すぎると、得られる粘着剤が硬くなりすぎて、曲面や凹凸面などへ接合した場合の耐反発性が低下し、逆に、架橋剤の添加量が少なすぎると、十分な凝集力が得られなくなる。

【0007】 すなわち、粘着剤に要求される重要な特性として、高温時における凝集力の他に定荷重剥離力が挙げられる。例えば、凹凸面を有する被着体に小荷重応力が長時間にわたって負荷される用途に使用された場合、接合部が粘着テープまたは被着体の反発力に耐えきれず剥離する際の「耐反発性」に対応した特性であり、高い程好ましいが、一般に粘着剤は、凝集力が高い程定荷重剥離力が低く、定荷重剥離力が高い程凝集力が低い場合が多く、そのバランスを取るのが難しいとされている。

実際に、上記特開平11-152457号公報記載の粘着剤も、かかる凝集力（保持力）と耐反発性（定荷重剥離力）とが高い水準でバランスがとれているとはいえないものであった。

【0008】又、特開2001-131250号公報には、ポリオレフィンをはじめとする極性の低い被着体から極性の高い被着体まで好適に使用可能な粘着剤組成物として、比較的高極性である（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とする幹重合体に、低極性のオレフィン重合体が枝状に延びたグラフト構造を有するブロック部分と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とする別のブロック部分とを有するブロック共重合体構造を備えた、過酸化物を開始剤として重合されたアクリル系共重合体を主成分とする粘着剤組成物が開示されている。

【0009】しかし、この公報に開示の技術は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とする幹重合体に、低極性のオレフィン重合体をグラフトした構造を有しているものの、被着体として極性の低いものから高いものまで広く使用可能な粘着剤組成物を狙いとしているため、低極性のオレフィン重合体を被着体とした場合の、凝集力と定荷重剥離力のバランスを取る点について示唆する部分がなく、やはり、かかる凝集力と定荷重剥離力とが高い水準でバランスがとれているとはいえないものであった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、ポリオレフィンに対する接着力の向上したアクリル系粘着剤組成物について鋭意検討を重ねて、以下の様な知見を得るに至った。すなわち、先ず、極性の低いポリオレフィンへの接着性を上げるため、これまで粘着剤組成物として用いられてきたアクリル系共重合体の極性をポリオレフィンに近づけるよう低くする必要がある。このような点から、粘着付与樹脂としては、極性が低い粘着付与樹脂を用いるのが好ましいが、極性の高いアクリル系粘着剤中にある程度以上含有させると、通常、不相容となり、凝集力が低下するという問題点を確認し、重合生成するアクリル系共重合体の極性を低下させるため、末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体をアルキル（メタ）アクリレート等と共重合させることにより、極性の低い粘着付与樹脂の含有量を上げて、かつ、アクリル系共重合体と粘着付与樹脂との相溶性を維持させることとした。このことにより、両者の不相容に起因して生じる凝集力の低下を解消したのである。

【0011】但し、末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体を一定以上の割合でアクリル系共重合体に導入すると、高温時における凝集力が十分でない現象が見られた。この場合、エポキシ系化合物やイソシアネート系化合物により架橋構造を形成することにより凝集力を高める試みは知られていたが、本発明者等

は、後に詳述する如く、架橋剤として有機過酸化物を用いることによって高温時における凝集力が向上するとの知見を得た。しかも、上述の様に、高温時に粘着剤に要求される重要な特性は、凝集力と定荷重剥離力であるが、架橋剤として有機過酸化物を用いると、石油樹脂等の極性の低い粘着付与樹脂を結果として官能基を介さずに架橋させることが可能となり、凝集力のみならず、従来は困難とされていた定荷重剥離力をも高いレベルで向上させることを見い出して本発明を完成させるに至ったのである。

【0012】本発明は、上記従来のアクリル系粘着剤組成物の問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、ポリオレフィンに対する接着力が優れている、特に、高温時における凝集力と定荷重剥離力が高い水準でバランス良く向上したアクリル系粘着剤組成物及び粘着テープを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、アルキル基の炭素数が2～14のアルキル（メタ）アクリレートと末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体とを主成分とする重合性組成物を光重合して得られるアクリル系共重合体、粘着付与樹脂及び架橋剤として有機過酸化物を含有してなるアクリル系粘着剤組成物を提供する。又、請求項2記載の発明は、重合性組成物に、共重合可能な極性基含有ビニルモノマーが更に含有されてなる請求項1記載のアクリル系粘着剤組成物を提供する。又、請求項3記載の発明は、架橋剤として、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤及びアジジン系架橋剤のうち、少なくとも1種を更に含有してなる請求項1又は2記載のアクリル系粘着剤組成物を提供する。

【0014】又、請求項4記載の発明は、架橋剤が3官能のイソシアネート系架橋剤である請求項3記載のアクリル系粘着剤組成物を提供する。又、請求項5記載の発明は、架橋剤が3官能のエポキシ系架橋剤である請求項3記載のアクリル系粘着剤組成物を提供する。又、請求項6記載の発明は、粘着付与樹脂が石油系樹脂である請求項1～5何れか1項記載のアクリル系粘着剤組成物を提供する。又、請求項7記載の発明は、重合性組成物に、共重合可能な多官能（メタ）アクリレートが更に含有されてなる請求項1～6何れか1項記載のアクリル系粘着剤組成物を提供する。又、請求項8記載の発明は、架橋剤により架橋された請求項1～7の何れか1項記載の粘着剤組成物が用いられたものである粘着テープを提供する。又、請求項9記載の発明は、基材の一面に、架橋剤により架橋された請求項1～7の何れか1項記載の粘着剤組成物からなる粘着剤層が積層されてなる粘着テープを提供する。

【0015】以下に、本発明を更に詳細に説明する。本発明において、重合性組成物として用いられる炭素数が

2~14のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートとしては、特に限定されるものではなく、例えば、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチ(メタ)アクリレート、イソオクチ(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(ドデシル(メタ))アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート等が挙げられ、ガラス転移温度(T_g)の調整、相溶性の点で、好ましくは、炭素数が4~10のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートが用いられる。尚、ここで言う「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート」もしくは「メタアクリレート」を意味する。上記アルキル(メタ)アクリレートは単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。アルキル基の炭素数が上記範囲外であると、粘着剤のガラス転移温度(T_g)が高くなったり、粘着剤としての適性が低下する等の不都合が生じるので2~14の範囲に限定される。

【0016】上記重合性組成物には炭素数が2~14のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートの他に、任意成分として、共重合可能な極性基含有ビニルモノマーが更に含有されていてもよい。この極性基含有ビニルモノマーは、後述する様に、例えばイソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤及びアジリジン系架橋剤等、特定の官能基を有する架橋剤と効果的に架橋構造を形成して凝集力と耐反発性の両立を図ったり、更には、必要に応じて、共重合体のT_gや粘着性等を調整するために用いられる。

【0017】具体的には、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン等のスチレン系モノマー、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等のビニル基を含有するカルボン酸、前記ビニル基を有するカルボン酸の無水物、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等の水酸基を有するビニルモノマー、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニラウロラクタム、(メタ)アクリロイルモルホリン、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチ

ロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート等の窒素含有ビニルモノマーが挙げられる。

【0018】上記、極性基含有ビニルモノマーは単独で用いられても良いし、2種類以上併用されても良い。極性基含有ビニルモノマーの含有量は、多くなると得られる粘着剤組成物の柔軟性が低下し、剥離力が低下するので、炭素数が2~14のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートに対して20重量%以下が望ましい。

【0019】本発明において、上記重合性組成物には、架橋剤として共重合性多官能(メタ)アクリレートを微量配合することによって、アクリル系共重合体の重合と同時に架橋を行わせることもできる。このような多官能(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、グリセリンメタアクリレートアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸ビニル、ジビニルベンゼン、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート及びウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いられても、2種類以上併用されても良い。多官能(メタ)アクリレート化合物の配合量は、通常、アクリル系共重合体成分100重量部に対して0~5重量部である。

【0020】本発明において、上記アルキル(メタ)アクリレートとともに重合性組成物に含まれる、末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体としては、末端に他の重合性モノマーと共重合可能な二重結合と、ポリオレフィン主骨格からなるポリマー構造とを有するものであれば、特に限定されるものではない。上記ポリオレフィン骨格の具体例としては、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン単独重合体、ブチレン単独重合体等が挙げられる。エチレン-ブチレン共重合体の市販品としては、例えば、クレイトン・ポリマー・ジャパン社製「クレイトン・リキッド・ポリマーL-1253」が挙げられる。上記末端に二重結合を有するオレフィン系重合体の共重合比率は、アクリル系共重合体に対し3~30重量%であることが好ましく、5~15重量%であることが更に好ましい。3重量%未満では粘着付与樹脂との相溶性が不十分となり、保持力が低下する。30重量%を越えるとオレフィン系重合体の割合が高くなり、やはり保持力が低下

する。

【0021】上記オレフィン系重合体の数平均分子量は、2000～30000であることが好ましい。数平均分子量が2000未満では、オレフィン系樹脂など無極性樹脂被着体への粘着力が低下し易く、数平均分子量が30000を超えると、上記アクリル（メタ）アクリレートとの共重合性が低下し易くなる。

【0022】本発明のアクリル系粘着剤組成物は、上記アクリル系共重合体の他、粘着付与樹脂及び架橋剤としての有機過酸化物が必須成分として含有される。上記粘着付与樹脂としては、ポリオレフィンに対する接着性を上げる樹脂であれば、特に限定されるものではなく、C5系（脂肪族系）石油系樹脂、C9系（芳香族系）石油樹脂等の石油樹脂；ロジン樹脂、ロジンエステル樹脂、不均化ロジン樹脂、ロジンエステル樹脂、重合ロジン樹脂、重合ロジンエステル樹脂等のロジン系樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂；クロマンインデン樹脂等が挙げられ、特にポリオレフィンに対する粘着力の高い点で石油系樹脂が好適に用いられる。

【0023】本発明において粘着付与剤として用いられる石油系樹脂としては、特に限定されず、例えば、ナフサ分解油のC5留分をカチオン重合して得られる脂肪族系のもの、ナフサ分解油のC9留分をカチオン重合して得られる芳香族系のもの、前記C5留分とC9留分とを適宜の割合に混合してカチオン重合した共重合系のもの、また、これら石油系樹脂の主鎖構造が環状である脂環族系のもの等が挙げられ、これらは単独または2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0024】上記石油系樹脂は、アクリル系共重合体を構成する上記（メタ）アクリル酸アルキルエステル等と共に仕込んで重合するのが本発明粘着剤組成物を得る上で好都合であり、この点で部分的又は完全に水添化された石油系樹脂であればより好ましい。水添化されていない場合は、該石油系樹脂が有する二重結合構造が紫外線重合等の反応において重合阻害を生じさせる原因となりやすいためである。上記石油系樹脂が完全に水添化された石油系樹脂であれば、粘着剤の物性安定性の点から更に好適である。石油系樹脂の数平均分子量は500～1000、樹脂軟化点は60～150℃のものが好ましく、また、水素化率としては完全水添品が好ましく、このような樹脂としては脂環族飽和石油樹脂があり、市販品として、荒川化学工業社製、商品名アルコンPなどが挙げられる。

【0025】上記粘着付与樹脂の配合量は、アクリル系共重合体100重量部に対し好ましくは10～50重量部であり、より好ましくは15～40重量部である。配合量が10重量部未満であると、ポリオレフィンへの十分な粘着力が得られず、50重量部を超えると粘着剤組成物の柔軟性が低下し、密着性が低下しやすくなるためである。

【0026】本発明において架橋剤として用いられる有機過酸化物は、半減期を10時間後に設定したときの分解温度（10時間半減期温度といい、以下の括弧内に示す）が110℃以下のものが好適に用いられる。これらの有機過酸化物としては、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシイソフタレート（10時間半減期温度107.1℃、商品名パーブチルIF、日本油脂社製）、2,2-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）ブタン（103.1℃、商品名パーヘキサ22、日本油脂社製）、*t*-ヘキシルペルオキシベンゾエート（99.4℃、商品名パーヘキシルZ、日本油脂社製）、*t*-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカルボナート（95.0℃、商品名パーヘキシルI、日本油脂社製）、1,1-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン（90.0℃、商品名パーヘキサ3M、日本油脂社製）、ベンゾイルペルオキシド（73.6℃、商品名ナイパーBW、日本油脂社製）、ラウロイルペルオキシド（61.6℃、商品名パーロイルL、日本油脂社製）、*t*-ブチルペルオキシノデカノエート（46.4℃、商品名パーブチルND、日本油脂社製）、ジ-*n*-プロピルペルオキシジカルボナート（40.3℃、商品名パーロイルNPP、日本油脂社製）等が挙げられる。

【0027】本発明のアクリル系粘着剤組成物における架橋剤としての有機過酸化物の含有量は、通常、アクリル系共重合体100重量部に対して、0.01から5重量部の範囲内であり、好適には0.05～1重量部の範囲内である。尚、粘着剤組成物の工業的生産性の面から、架橋剤としての有機過酸化物を上記重合性組成物と粘着付与樹脂と共に仕込んで重合する場合が多いが、この場合はアクリル系共重合体成分100重量部に対して、0.01から5重量部とされる。アクリル系共重合体成分とは、上記アルキル（メタ）アクリレート及び末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体の他、必要により重合性組成物に含まれてアクリル系共重合体を構成することとなる極性基含有モノマーや多官能（メタ）アクリレート等を含むものである。

【0028】上記有機過酸化物の含有量が0.01重量部より少ない場合は、上記アルキル（メタ）アクリレート等と共重合した末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体のオレフィンの架橋が不十分となるか、粘着付与樹脂の架橋が不十分となり、高温時における保持力と定荷重剥離力が低下する傾向がある。添加量が5重量部より多い場合は、架橋が過剰となり、柔軟性が低下し、被着体への密着性が低下し、剥離力が不十分となる傾向がある。

【0029】本発明のアクリル系粘着剤組成物には、架橋剤として、有機過酸化物を用いる他、公知の架橋剤を種々併用することが可能である。公知の架橋剤としては、ポリイソシアネート、エポキシ樹脂、アジリジン化合物、多価金属塩、金属キレート等が挙げられる。有機

過酸化物の他にイソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤及びアジリジン系架橋剤の内の少なくとも1種類を併用し、含有させて用いることが好ましい。これら官能基系架橋剤の少なくとも1種を併用することによって、有機過酸化物を架橋剤として単独で使用する場合に比較して、剥離力と、高温時の凝集力、定荷重剥離力のバランスを得ることが容易となり、また架橋の再現性も良好となるからである。

【0030】このような架橋剤としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トリメチロールプロパン変成トリレンジイソシアネート等のイソシアネート系架橋剤、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールグリシジルエーテル等のエポキシ系架橋剤、N, N-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)等のアジリジン系架橋剤等が挙げられる。これらは単独で使用されても、二種以上が併用されてもよい。

【0031】特に好ましいのは3官能のイソシアネート系化合物、又は3官能のエポキシ系化合物である。3官能のイソシアネート系化合物としてはトリフェニルメタントリイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びこれらのトリメチロールプロパン付加体、またはビュレット結合体が挙げられる。3官能のエポキシ系化合物としてはジエチレントリアミン、トリグリシジルエーテルのトリメチロールプロパン付加体等が挙げられる。これらは単独で使用されても、二種以上併用されても良い。

【0032】イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤及びアジリジン系架橋剤等の含有量は、その種類と併用する有機過酸化物の量によっても変わるが、アクリル系共重合体成分100重量部に対して、通常、0.005~5重量部の範囲であり、好ましくは0.05~2重量部である。添加量が0.005重量部より少ない場合は架橋が不十分となる場合が多く、凝集力が不足することとなり、5重量部を越える場合は、架橋が過剰となり易く、柔軟性が低下し、被着体への密着性が低下し、剥離力が不十分になり易い。

【0033】本発明のアクリル系粘着剤組成物においては、有機過酸化物によって、アクリル系共重合体を架橋させた後、又は同時に極性基含有ビニルモノマー由来の極性基と、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤及びアジリジン系架橋剤の少なくとも1種類との架橋反応によって末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体由来のオレフィン末端、及び、石油樹脂等の粘着付与樹脂を一定の割合で架橋するか、又は、アクリル系共重合体に共重合された極性基含有ビニルモノマー由来の極性基と、イソシアネート系架橋剤、エポキシ

系架橋剤及びアジリジン系架橋剤の少なくとも1種類との架橋反応により、アクリル系共重合体を架橋させた後、有機過酸化物によって、末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体由来のオレフィン末端、及び、石油樹脂等の粘着付与樹脂を一定の割合で架橋することが好ましい。

【0034】本発明におけるアクリル系共重合体は、アルキル基の炭素数が2~14のアルキル(メタ)アクリレートと末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体とを主成分とし、必要により極性基含有ビニルモノマーや多官能(メタ)アクリレートを含む重合性組成物を光重合して得られる。

【0035】上記光重合方法としては、特に限定されないが、中でも紫外線重合であることが好ましい。紫外線重合に代表される光重合の場合は、熱重合と比較して得られるアクリル系共重合体の分子量再現性が良く、均一な重合体を得られやすいこと、厚膜の重合体を得られやすいことから、曲面や凹凸面への追従性に優れ、且つ圧着圧力依存度が少ない(低圧着でも十分粘着する)粘着剤組成物を得ることができるという利点があるからである。

【0036】上記光重合に用いられる光重合開始剤としては、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン[商品名:ドロキュア2959、メルク社製]などのケトン系; α -ヒドロキシ- α , α -ジメチルアセトフェノン[商品名:ドロキュア1173、メルク社製]、メトキシアセトフェン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェン[商品名:イルガキュア651、チバガイギー社製]、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン[商品名:イルガキュア184、チバガイギー社製]などのアセトフェノン系; ベンジルジメチルケタールなどのケタール系; その他、ハロゲン化ケトン、アシルホスフィノキンド、アシルホスフォナート等従来公知のものが挙げられる。

【0037】これら光重合開始剤の添加量は、アクリル系共重合体成分100重量部に対して、0.01~5重量部であり、好ましくは0.05~3重量部である。光重合開始剤の添加量が0.01重量部未満では重合転化率が低下し、モノマー臭が強い重合体しか得られない。5重量部を超える場合には、ラジカル発生量が多くなり、分子量が低下してしまい、必要な凝集力が得られない。光重合における光照射に用いられるランプ類としては、光波長400nm以下に発光分布を有するものが用いられ、その例としては低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が用いられる。この中でもケミカルランプは開始剤の活性波長領域の光を効率よく発光すると共に開始剤以外の組成物の光吸収が少ないため、内部まで光が透過

し、高膜厚の製品を製造するのに好ましい。

【0038】上記ランプによる光重合組成物への照射強度は得られるポリマーの重合度を左右する因子であり、目的製品の性能毎に適宜制御されるのであるが、通常のアセトフェノン基を有する開列型の開始剤を配合した場合、その範囲は、開始剤の光分解に有効な波長領域（開始剤によって異なるが、通常365nm～420nmの光が用いられる）の光強度は0.1～100mW/cm²が好ましい。

【0039】本発明のアクリル系粘着剤組成物は、架橋構造を形成するために加熱工程を経るのが好ましい。加熱工程は、被着体に貼付前であっても良く、貼付後であっても良い。基材上に粘着剤層が積層されたテープとして用いる場合は、基材上に粘着剤組成物を塗布後に加熱するのが、生産効率上好ましい。加熱温度は使用する架橋剤の種類によって適宜設定するものであるが、通常40℃から130℃の範囲であり、好ましくは60℃～100℃である。加熱時間は30分から7日、好ましくは1時間から5日である。

【0040】本発明のアクリル系粘着剤組成物には必要に応じて、各種の添加剤が添加されても良い。上記添加剤としては、例えば、可塑剤、軟化剤、無機充填剤（炭酸カルシウム、タルク、アルミニウム、シリカなど）、有機充填剤、顔料、染料などが挙げられる。また、充填剤として平均粒径5～200μmの中空粒子を添加したり、発泡剤の添加や、重合前の共重合成分にガスを撹拌混合した状態で重合を行うなどによって粘着剤組成物の体積を増加させてもよい。

【0041】本発明のアクリル系粘着剤組成物は、架橋後、そのまま粘着剤として用いられてもよく、あるいは基材を有しない両面テープの形態で用いられてもよい。ここで、本発明の架橋された粘着剤組成物が用られた本発明の粘着テープとは、架橋後の粘着剤組成物が単体で用いられるいわゆるノンサポートタイプのものであってもよいし、2層以上の積層体であってもよい。2層以上の積層体の場合は、例えば、少なくとも基材の一面に、上記粘着剤組成物が架橋された粘着剤層が形成・積層されてなるものである。

【0042】上記基材としては、特に限定されず、例えば、和紙、不織布などの紙類やポリエチレン、PET、OPP、ポリウレタン等のオレフィン系フィルム及びこれらの発泡体など、両面粘着テープの芯材として従来公知のものをを用いることができる。

【0043】上記粘着テープの単体で用いられた場合の粘着剤組成物の厚み、又は2層以上の積層体の場合の粘着剤層の厚みは、0.05～3mmであることが好ましい。厚みが0.05mm未満であると、被着体の凹凸に追従しにくく接着面積の低下が生じ、接着性能が低下しやすくなる。厚みが3mm以上であると、軽圧着の条件では圧着圧力が十分被着体界面に伝わらず、同様に接着

面積の低下が生じやすくなる。本発明の粘着剤組成物は、架橋された後の架橋構造の目安となるゲル分率が、25～50%であることが好ましい。25%未満では保持力が不足し、50%を越える場合は定荷重剥離力が低下する傾向がある。

【0044】（作用）本発明の粘着剤組成物が、有機過酸化物の架橋により、高温時における凝集力と定荷重剥離力とが高い水準でバランス良く改良された粘着剤を提供し得る理由は、必ずしも未だ十分には解明されていないが、本発明者等は、以下の如く推察している。

【0045】末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体を共重合して一定以上の割合でアクリル系共重合体中に導入した場合、アクリル系共重合体中に、架橋されないオレフィン末端が一定以上存在することになり、高温時の凝集力が十分ではない現象が生じると考えられる。この場合、有機過酸化物が粘着剤組成物中に含有されていると、熱により、有機過酸化物が分解してラジカルを発生する。そのラジカルによって、水素引き抜き反応が起こり、結果として官能基を介さずにアクリル系共重合体の分子間の架橋が形成される。すなわち、有機過酸化物を含有させることにより、架橋されないオレフィン末端が有機過酸化物により、ある程度架橋されて、高温時の凝集力が向上したと考えられる。

【0046】一方、高温時に粘着剤に要求される重要な特性は、凝集力と定荷重剥離力であり、ポリオレフィンへの接着力向上の効果の高い粘着付与樹脂は、好ましくは、石油樹脂である。定荷重剥離力の向上には、低分子の粘着付与樹脂を一定の割合で、粘着付与樹脂同士間、及び、粘着付与樹脂とアクリル系共重合体との架橋を行うことが有効であると考えられる。石油樹脂は通常、カルボキシル基、水酸基等の官能基を有さず、一般にアクリル系粘着剤の架橋において用いられるイソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤等とは反応しない。従って、石油樹脂等の粘着付与樹脂とともに架橋剤として有機過酸化物を含有してなる本発明の粘着剤組成物は、有機過酸化物が熱分解して発生したラジカルにより水素引き抜き反応が起こり、その結果、官能基を介さずに粘着付与樹脂同士間、及び粘着付与樹脂とアクリル系共重合体との間でも架橋を形成することが可能となり、凝集力のみならず、従来は困難とされていた定荷重剥離力をも高いレベルで向上させることができる。しかも、本発明の粘着剤組成物は、アクリル系共重合体が上記重合性組成物を光重合して得られたものであるため、他の重合法によって得られた共重合体に比較して分子量等の再現性が良いため、良好な粘着物性を発現し易い。

【0047】又、有機過酸化物とイソシアネート系架橋剤やエポキシ系架橋剤等の官能基系架橋剤とを併用した場合、特に3官能基を有する架橋剤が、2官能や4官能の架橋剤よりも凝集力（保持力）と耐反発力（定荷重剥

離力)との両立に特に良好な結果をもたらす点については、詳細な理由は説明されていないが、アクリル系共重合体に共重合された極性基含有ビニルモノマー由来の極性基と前記3官能基を有する架橋剤との架橋反応により、アクリル系共重合体の主鎖間の微妙な架橋の態様により粘弾性の良好なバランスを得ることが出来たことによると考えられる。

【0048】尚、アルギル(メタ)アクリレートとの重合に際して、有機過酸化物を重合開始剤として用いることは、上述の特開平11-152457号公報等にも記載されている様に、古くから知られており、大過剰の有機過酸化物を重合開始剤として用いた場合に、残存した有機過酸化物が架橋剤として作用する可能性は否定し得ないと考えられる。しかし、一般に、必要以上の量の重合開始剤を用いた場合は、得られる重合体の分子量が小さいものとなったり、副反応の生成等により重合体特性の再現性が悪くなったり、生産安定性が悪くなったりすることは、重合に携わる発明者にとって常識的事項であるから、当初から過剰の有機過酸化物を重合開始剤として用いることは避けるのが通常であり、少なくとも、技術的思想として有機過酸化物を架橋剤として用いて、ポリオレフィインに対する接着力を向上させるために、末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体を含むアクリル系共重合体を有する粘着剤の凝集力と定荷重剥離力のバランスをとって高めるといった試みは、発明者の知る限り報告されていない。

【0049】

【実施例】以下に本発明につき、実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明は何ら実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例、比較例での粘着テープの評価方法は以下の通りである。

(1) 90度剥離粘着力試験

23℃65%RH雰囲気下において、ポリエチレンテレフタレート(PET)製離型紙で挟持された粘着テープを幅2.5mm、長さ100mmに裁断し、一方のPETフィルムを剥離し、粘着テープを露出させ、幅5.0mm、長さ150mmのポリプロピレン板(日本テストパネル社製)に、接着長さ100mmとなるように粘着シートを露出された粘着テープ面側から貼り付けた。

【0050】次に上記粘着シートの他方のPETフィルムを剥離し、露出された粘着テープ面に厚さ25μmのポリエステルフィルムをバックング材として貼り付け、該バックング材の背面側から重さ2kgのローラーで1往復させて圧着した後、23℃、及び80℃、65%RHで24時間放置した後、各雰囲気下で引っ張り試験機を用いて、300mm/分の引っ張り速度で90度剥離粘着力を測定した。また、ポリプロピレン板の代わりにステンレス板(SUS304、日本テストパネル社製)を用いて、23℃雰囲気下での値も測定した。

【0051】(2) 対PP保持力試験

23℃65%RH雰囲気下において、離型紙で挟持された粘着テープを幅2.5mm、長さ2.5mmに裁断し、一方のPETフィルムを剥離し、粘着テープを露出させ、幅50mm、長さ50mmのポリプロピレン板(日本テストパネル社製)に粘着テープを露出された粘着シート面側から貼り付けた。次に前記粘着テープの他方の離型紙を剥離し、露出された粘着テープ面に厚さ1.3mmのステンレス板を貼り付けた。このステンレス板の上から重さ2kgのローラーで2往復させて圧着した後、23℃65%RHで24時間放置した後、80℃ギアオープンに1時間放置する。その後、80℃ギアオープン内で、ステンレス板に500gの重りを付け、落下するまでの時間を測定した。

【0052】(3) 対PP90度定荷重剥離力試験

23℃65%RH雰囲気下において、離型紙で挟持された粘着テープを幅20mm、長さ200mmに裁断し、一方の離型紙を剥離し、粘着テープを露出させ、幅50mm、長さ50mmのポリプロピレン板(日本テストパネル社製)に粘着シートを露出された粘着シート面側から貼り付けた。次に前記粘着テープの他方のPETフィルムを剥離し、露出された粘着シート面に厚さ25μmのポリエステルフィルムをバックング材として貼り付け、該バックング材の背面側から重さ2kgのローラーで1往復させて圧着した後、23℃65%RHで24時間放置した後、80℃ギアオープンに1時間放置した。その後、80℃ギアオープン内で、該バックング材と粘着テープをクリップでつかみ、クリップの先に80gの重りをつけ、90度の方向に剥離させ、3時間後の剥離の長さを測定した。

【0053】(4) 粘着剤ゲル分率の算出

粘着テープを20mm×20mmのサイズに切り出し、粘着剤のみの重量を測定した後THF(テトラヒドロフラン)溶剤を入れたビーカーに前記粘着剤を浸漬し、ビーカーを40℃の湯に48時間浸漬した。次に200メッシュ金網上に粘着剤が一部溶解したTHF溶液を取り出し、粘着剤のTHF不溶分を分離した。分離して得られた粘着剤を乾燥して、浸漬後の粘着剤重量を測定し、以下の式によりゲル分率を求めた。

ゲル分率(%) = (浸漬後の粘着剤重量) / (浸漬前の粘着剤重量) × 100

【0054】(実施例1) 2-エチルヘキシルアクリレート100重量部、アクリル酸5重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.2重量部、末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系共重合体(商品名:HPVM-L1253、クレイトン・ポリマー・ジャパン社製)1.0重量部、粘着付与樹脂(脂環族飽和炭化水素樹脂、商品名:アルコンP-100、荒川化学社製)3.0重量部及び光重合開始剤(2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェン、商品名:イルガキュア-651、チバガイギー社製)0.005重量部を均一になるまで

セパブルフラスコ中で攪拌した後、窒素ガスによるバブリングを行って溶存酸素を除去して紫外線に暴露することにより、部分的に光重合したシロップを得た。

【0055】この部分的に光重合して得たシロップに追加の光重合開始剤0.2重量部及びラウロイルペルオキシド（パーロイルL、日本油脂社製）2重量部を添加混合して、均一な性状の組成物を得た。次いで、離型処理した50 μ m厚のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に0.6mm厚みのスペーサーを設置し、上記重合性モノマー溶液を離型処理したPETフィルム上に展開した後、このPETフィルムを折り曲げて、離型処理面が重合性モノマー溶液に接するように被覆した。この状態で被覆側のPETフィルム上における紫外線照射強度が2mW/cm²となるようにケミカルランプのランプ強度を調節し、10分間紫外線を照射して本発明のアクリル系粘着剤組成物を得た。その後、これを80℃のギアオープンに3日間放置し、厚さ60.0 μ mのシート状の架橋された粘着剤組成物（以下粘着テープという）を得た。

【0056】（実施例2）表1に示すように、架橋剤の種類と量を変えた以外は実施例1と同様にして、粘着テープを得た。尚、3官能のイソシアネート化合物（架橋剤）としては、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体（旭化成工業社製、商品名「24A-100」）を用いた。

【0057】（実施例3）表1に示すように、アクリル系共重合体のモノマーの種類と量、粘着付与樹脂の量、

架橋剤の種類と量を変えた以外は実施例1と同様にして、粘着テープを得た。尚、3官能のエポキシ化合物（架橋剤）としては、トリメチロールプロパン型3官能脂肪族エポキシ系架橋剤（東都化成社製、商品名「YH300」）を用いた。

【0058】（実施例4）表1に示すように、アクリル系共重合体のモノマーの種類と量、有機過酸化物の量を変えた以外は実施例1と同様にして、本発明のアクリル系粘着剤組成物を得た。次いで、このPET上の粘着剤組成物を不織布の一方の面に重ね、ロールで圧着した。この操作を不織布の他方の面についても施した後、これを80℃のギアオープンに3日間放置し、不織布を基材とする両面テープを得た。尚、不織布として、麻35重量部、レーヨン20重量部、バルブ45重量部からなる厚み0.4mmのものを用いた。

【0059】（比較例1）表1に示すように、オレフィン共重合体と有機過酸化物を用いず、架橋剤の種類と量を変えた以外は実施例2と同様にして、粘着テープを得た。

（比較例2）表1に示すように、有機過酸化物を用いず、架橋剤の種類と量を変えた以外は実施例2と同様にして、粘着テープを得た。

【0060】得られた粘着テープの90度剥離粘着力試験、対PP保持力試験、及び対PP90度定荷重剥離試験を行い、その結果を表1に示した。

【0061】

【表1】

		実 施 例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
原 材 料	2-エチルヘキシルアクリレート	100	100	90	100	100	100
	n-ブチルアクリレート	0	0	10	0	0	0
	アクリル酸	5	5	2	5	5	5
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
	ヘキサンジオールアクリレート	0	0	0	0.03	0	0
配 合 量 部	オレフィン重合体	10	10	10	10	0	10
	粘着付与樹脂：アルコンP-100	30	30	20	30	30	30
	2,2-ジアリールプロパン系光開始剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	ラウロイルペルオキシド：架橋剤	2	0.1	0.1	0.1	0	0
	3官能イソシアネート化合物（架橋剤）	0	0.1	0	0	0.2	0.2
評 価 結 果	3官能エポキシ化合物（架橋剤）	0	0	0.2	0	0	0
	対PP90度剝離粘着力(N/25mm)23℃	58	65	50	81	25	45
	対PP90度剝離粘着力(N/25mm)80℃	40	42	38	56	11	33
	対SUS-90度剝離粘着力 23℃	70	75	76	96	16	65
	対PP保持力（時間） 80℃	14hr	18hr	15hr	17hr	5min	7hr
	対PP定荷重剝離力(N/mm) 80℃	6	4	5	8	落下	20
	ゲル分率（%）	38	37	33	39	38	38

*単位はN/25mm

【0062】

【発明の効果】本発明の粘着剤組成物は、アルキル基の炭素数が2～14のアルキル（メタ）アクリレートと末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体とを主成分とする重合性組成物を重合して得られるアクリル系共重合体、粘着付与樹脂、及び架橋剤として有機過酸化物を含有してなるものである。被着体がオレフィン系樹脂材料等の無極性樹脂の場合でも親和性がよ*

*く、粘着剤組成物としての相反する特性である凝集力（保持力）と耐反発力（定荷重剝離力）とのバランスに優れ、高い粘着力と粘着保持力を発揮することができる。本発明の粘着テープは、上記粘着剤組成物が架橋されて、単体若しくは、基材の少なくとも一面に積層体として形成されたものである。上記同様の優れた粘着性能を発揮することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.

C 09 J 163/00
175/04

識別記号

F I

C 09 J 163/00
175/04

ターマコード（参考）

(11)

特開2003-13028

Fターム(参考) 4J004 AA07 AA10 AA13 AA14 AB05
BA02 CA02 CA04 CA06 CB03
CB04 CC02 EA05 FA08
4J040 BA202 DF041 DF051 DK012
DN062 EB162 EE001 EF001
EL012 GA05 GA07 GA08
GA14 GA17 GA20 GA22 HB18
HB41 HB44 HC16 HC22 HD43
KA13 KA26 LA01 LA06 LA08
MA09 MA10 MA11 MB02 MB10
PA23 PA30 PA32 PB15